

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP4202418
Publication date: 1992-07-23
Inventor(s): TOGO MAKIKO; others: 03
Applicant(s):: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
Requested Patent: ☐ JP4202418
Application Number: JP19900334664 19901130
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G59/20 ; C08G59/42 ; C09D163/00
EC Classification:
Equivalents: JP2956210B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermosetting resin composition which can give a coating film improved in adhesion at high temperature and high humidity by mixing a specified polymer with a polycarboxylic acid (anhydride).

CONSTITUTION: The title composition is obtained by mixing 100 pts.wt. polymer of a weight-average molecular weight (in terms of PS) of 5000-300000, comprising 20-80wt.% structural units of formula I [wherein R is H or 1-5 C alkyl; R<2> is a bivalent group of -COOR (wherein R<3> is alkylene of formula II; and m is 1-8)] and 20-80wt.% at least one member selected from among structural units of formulas III-V [wherein R<4> is H or CH₃; R<5> is a bivalent group of formula VI (wherein R<6> is 1-8 C alkylene or 1-8 C oxyalkylene; and n is 0-1)], with 1-100 pts.wt. polycarboxylic acid (anhydride) as a curing agent (e.g. trimellitic anhydride), and optionally a cure accelerator, an adhesive aid, etc. A solution prepared by dissolving this composition in a solvent is applied to the surface of a substrate and cured at 150-250 deg.C for 0.2-1.5hr to obtain a coating film.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平4-202418

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 59/20
59/42
C 09 D 163/00

識別記号

NHW
NHY
PJK

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

⑰ 特 願 平2-334664

⑱ 出 願 平2(1990)11月30日

⑲ 発 明 者 東 郷 真 紀 子 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 藤 井 修 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 遠 藤 昌 之 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 発 明 者 横 山 泰 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑲ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

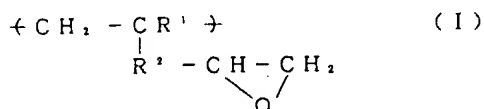
明細書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

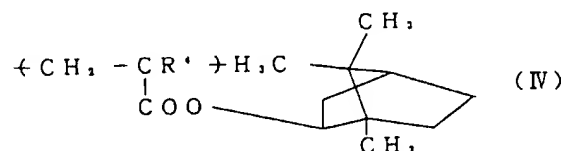
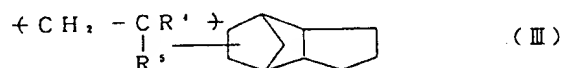
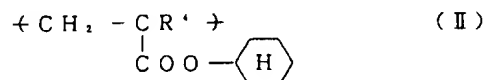
(1)(a) 下記一般式(I)、



式中、

R¹は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、R²は、-COOR³-(ここで、R³は、-C_nH_{2n+1}-で表されるアルキレン基であり、ここでnは1～8の整数である)で表される2価の基を示す、

で表される構成単位と、下記一般式(II)～(IV)、



式中、R¹は、水素原子またはメチル基、R²は -COO-(R³)- (ここで、R³は、炭素数1～8のアルキレン基または炭素数1～8のオキシアルキレン基、nは0または1である)で表わされる2価の基を示す、

で表される構成単位の群から選択された少なくとも1種の構成単位とを含有する重合体と、

(b) 多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸から選択された少なくとも1種の化合物とを含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

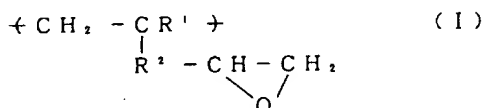
本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関し、特に塗膜形成材料として種々の塗膜物性に優れた熱硬化

性樹脂組成物に関する。

(從采技術)

液晶表示素子等の表示素子においては、その製造工程中に、溶剤、酸またはアルカリ溶液等に浸漬処理が行なわれたり、また配線電極層のスパッタリングによる製膜時にその表面が局部的に高温に曝される。従って、このような処理によって素子が劣化あるいは損傷することを防止するために、これらの処理に対して耐性を有する薄膜の保護膜層を設けることが行なわれている。

このような保護膜においては、基体または下層、さらにその上に形成する層への接着性が高く、膜自体が平滑で強靱であること、透明であること、耐熱性および耐光性が高く長期にわたって着色、黄変、白化等の変質をしないこと、耐水性、耐溶剤性、耐酸性および耐アルカリ性が優れていること等の性能が要求される。これらの諸特性を満たす保護膜材料としては、例えば特開昭60-217230号公報等に開示されている熱硬化性組成物が知られている。

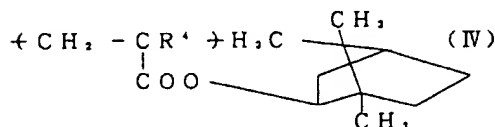
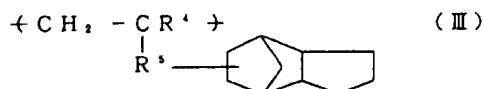
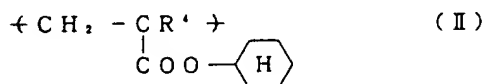


式中、

R'は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基好ましくは水素原子またはメチル基を示し、

R^2 は、 $-COOR^2$ (R^2 は、 $-C_6H_5$ 、 $-$ で表されるアルキレン基であり、ここで m は1~8好ましくは1~4の整数である)で表される2価の基を示す。

で表される構成単位と、下記一般式(Ⅱ)～(Ⅳ)、



(発明が解決しようとする課題)

然しながら、例えばスーパーツイステッドネマチック（STN）方式の液晶表示素子の場合には、これまでのツイステッドネマチック（TN）方式の液晶表示素子の場合に比して、その製造工程においてさらに高温での処理がなされ、これに伴う保護膜の密着性の低下、膜厚の減少等が指摘されている。即ち、保護膜の密着性は、液晶表示素子の長期信頼性に大きな影響を及ぼし、その密着性の低下は、高温高湿下での長期信頼性テストにおけるシール部分での液晶の漏れ、ITO配線の浮き等の不良の原因となる。従って本発明は、上述した従来技術の欠点に鑑み、高温高湿下であっても高い密着性を有する保護膜を形成し得る熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、

(a) 下記一般式 (I)、

式中、 R^1 は、水素原子またはメチル基、 R^2 は
 $-COO-(R^3)_n-$ （ここで、 R^3 は、炭素数
 1～8好ましくは2～5のアルキレン基または炭
 素数1～8好ましくは2～5のオキシアルキレン
 基、 n は0または1である）で表わされる2価の
 基を示す、で表される構成単位の群から選択され
 た少なくとも1種の構成単位とを含有する重合体
 と、

(b)多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸から選択された少なくとも1種の化合物とを含有している熱硬化性樹脂組成物が提供される。

(a)熱硬化性重合体

本発明においては、前記一般式（Ⅰ）で表される構成単位とともに、前記一般式（Ⅱ）～（Ⅳ）で表されるようなかさの高い疎水性の構成単位を有する熱硬化性重合体（以下「重合体（Ⅰ）」という）を使用することによって、高温高湿下であっても高い密着性を有する保護膜を形成することに成功したものである。

一般式 (I) で表される構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、(メタ) クリル酸-4, 5-エポキシペンチル、(メタ) アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル等を挙げることができる。これらの中で、(メタ) アクリル酸グリシジルが好ましい。これらの単量体は、1種単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

これら単量体から導入される一般式 (I) で表される構成単位は、塗膜中での架橋反応を有効に行なうために、重合体 (I) 中に20~80重量%、特に30~70重量%の割合で含まれていることが好適である。

重合体 (I) は、前記一般式 (II) ~ (IV) で表される構成単位を少なくとも1種、好ましくは

が好適である。

また重合体 (I) においては、本発明の目的を損なわない範囲において、前記一般式 (I) ~ (IV) で表される構成単位以外の構成単位、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、N置換マレイミド類、N,N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等の単量体から導入される構成単位を有していてもよい。

重合体 (I) の分子量は、本発明の組成物の溶液を均一に塗布することが可能である限り特に限定されないが、通常ポリスチレン換算重量平均分子量が5000~300000の範囲にあることが好適であり、形成する塗膜の厚さ、塗布条件、目的等に応じて適宜選択される。

また本発明において使用するこの重合体 (I) は、上述した構成単位を有する限りにおいて、前述した各単量体のランダム共重合体あるいはブロック共重合体であってよい。

(b) 硬化剤

(III) で表わされる構成単位を含有する。

一般式 (II) で表される構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えばシクロヘキシル (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

一般式 (III) で表される構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えばジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

一般式 (IV) で表される構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えばイソボルニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

即ち、これらの単量体から導入される構成単位はかさが高いために、重合体 (I) の硬化収縮を有効に抑制し、また耐熱安定性を損なう挙動も示さない。本発明において、これら単量体から導入される一般式 (II) ~ (IV) の何れかで示される構成単位は、重合体 (I) 中に20~80重量%、特に30~70重量%の割合で含まれていること

本発明の組成物においては、重合体 (I) の硬化剤として、多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸が使用することができる。

多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂環族多価カルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸無水物、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテート等のエステル基含有酸無水物を例示することができる。これらの内、特に芳香族多価カルボン酸無水物が、耐熱性の見地から好適である。また市販されている無色の酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に

使用することができ、例えばアデカハードナーEH-700(旭電化工業㈱製)、リカシッドHH、リカシッドMH-700(新日本理化学㈱製)、エビキュア126、エビキュアYH-306、エビキュアDX-126(エビキュア-4400(エビキュア化学工業(株)製)油化シエルエポキシ㈱製)等を使用することもできる。

多価カルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族多価カルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,2-シクロヘキサカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸を例示することができる。特に、反応性、耐熱性等の見地から芳香族多価カルボン酸が好適である。

これらの硬化剤は、単独または2種以上の組み合わせで使用することができ、通常重合体(1)

-4-メチル-1-[2'-(3',5'-ジアミノトリアジニル)エチル]イミダゾール、ベンズイミダゾール等のイミダゾール誘導体が好適であり、最も好適には、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールが使用される。これらの硬化促進剤は、単独または2種以上の組み合わせで使用することができ、重合体(1)

100重量部当たり0.01~2重量部の割合で使用されることが望ましい。

接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好適である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、ビニル基、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味する。その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシブ

100重量部当たり1~100重量部、特に3~50重量部の割合で使用することが好ましい。

その他の配合剤

本発明の組成物においては、重合体(1)および硬化剤以外に、硬化促進剤、接着助剤等の配合剤を、必要に応じて配合することができる。

例えば硬化促進剤は、重合体(1)のエポキシ基と硬化剤との反応を促進し、架橋密度を高めるために使用されるものであり、一般に2級窒素原子または3級窒素原子を含むヘテロ環構造を有する化合物が好ましい。具体的には、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、インドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イソシアヌル酸等を例示することができる。これらの中でも、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-(2'-シアノエチル)イミダゾール、2-エチル

ロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの官能性シランカップリング剤も、単独または2種以上の組み合わせで使用することができ、重合体(1)100重量部当たり0.1~30重量部の割合で使用されることが望ましい。

さらに、塗布性を改善するための界面活性剤や、その他、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を配合することもでき、また透明性が要求されない用途においては、顔料、充填剤等を配合することもできる。

熱硬化性樹脂組成物

本発明の組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、適当な溶媒に溶解させて溶液の形で使用に供される。用いる溶媒としては、重合体(1)、硬化剤等の成分を均一に溶解させることができ、且つ各成分と反応しないものであれば特に制限されないが、一般的には塗膜の形成のし易さからいって、セロソルブアセテート系およびジグライム系の溶

剤が好適であり、特にエチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールジエチルエーテルが好適である。この組成物の溶液の濃度は特に制限されず、使用目的に応じて適宜選定することができるが、通常固形分濃度が5～50重量%程度で使用する。

また組成物の溶液の調製にあたっては、例えば重合体(I)の溶液と硬化剤の溶液との2種の溶液を調製しておき、使用直前にこれら溶液を所定の割合で混合することもできる。

本発明においては、上述した組成物の溶液を、所定の基体表面に塗布し、加熱により硬化することによって所望の塗膜を形成することができる。

基体表面への塗布方法は特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。

本発明の組成物の熱硬化条件は、各成分の具体的種類、配合割合等によっても異なるが、通常は、150～250℃で0.2～1.5時間程度である。

2.5重量部)に、トリメリット酸無水物5重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2重量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部およびジエチレングリコールジメチルエーテル50重量部からなる溶液を加え、樹脂組成物を調製した。これを組成物(A)とする。

(3) 塗膜の形成：

ガラス基板(150×150mm角、SiO₂ディップ被膜付ソーダガラス)上に、スピンコーターにより乾燥後の膜厚が1μmになるように組成物(A)を塗布し、クリーンオープン中、200℃で1時間熱硬化を行なって塗膜を形成した。この初期の膜の形成の後にさらにクリーンオープン中、250℃で1時間、熱処理を行ない、この熱処理前後の塗膜の性能を以下の方法によって評価した。評価結果を第2表に示す。

(4) 塗膜の評価：

① セロテープ剥離試験(乾燥時)

JIS K-5400 6.15 基盤目試験に準拠し、塗膜に1mm間隔で10×10、計100個の基盤目をカ

本発明の組成物から得られる塗膜は、以下の実施例から明らかな通り、高温高湿度下における密着性に優れており、STN方式の液晶表示素子の基板を作成する際に要求される耐熱性を合わせて有している。

(実施例)

本発明を次の実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

実施例1～8

(1) 重合体(I)の合成：

単量体100重量部を、エチルセロソルブアセテートに混合し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5重量部を添加し、一般式(I)および(II)の構成単位から成る重合体(I)の2.5重量%溶液を得た。尚重合は80℃で実施した。重合体(I)の組成を第1表に示す。この溶液を、溶液(A)とする。

(2) 組成物の調製：

上記溶液(A)100重量部(重合体(I)：

ッターナイフで形成し、セロテープにより剥離強度を測定した。100個の基盤目のうち、基板から剥離した個数を数えたところ、熱処理前後ともに0であり、十分な接着性を示した。

なお、この接着性は、剥離した基盤目の個数により、次の基準で評価して第2表に示した。

○：5個以下

△：6～49個

×：50個以上

② セロテープ剥離試験(高温高湿時)

塗膜を形成した基板をホルダーに入れ、沸騰した純水中に10時間浸漬した。この浸漬後に①のセロテープ剥離試験を行ない、密着性の評価を①と同様に行なった。熱処理の有無によっても密着性の差は認められなかった。

③ 膜厚

塗膜の膜厚の測定を行なったが、熱処理前後において、膜厚に差異は認められなかった。

④ 鉛筆硬度試験

JIS K-5400 6.14 鉛筆引っかかり試験に準拠し、

鉛筆硬度により表面硬度の測定を行なった。鉛筆硬度は4Hであり、工程上必要とされる十分な硬度を有していた。

比較例 1

実施例 1 において、重合体 (I) の構成単量体としてグリシジルメタクリレート 100 重量部のみを使用した以外は実施例 1 と同様にして重合体溶液、および組成物を調製し、塗膜の評価を行なった。結果を第 2 表に示す。

比較例 2

実施例 1 において、重合体 (I) の構成単量体としてグリシジルメタクリレート 60 重量部およびメチルメタクリレート 40 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様にして重合体溶液、および組成物を調製し、塗膜の評価を行なった。結果を第 2 表に示す。

第 1 表

	重合体 (I) および比較重合体*)	硬化剤	硬化促進剤	接着助剤
実施例 1	コポリ(グリシジルメタクリレート(50)-シクロヘキシルメタクリレート(50)) 25重量部	トリメリト酸無水物 5重量部	2-エチル-4-メチル イミダゾール 0.1重量部	γ-グリノドキシプロピル トリメトキシシラン 1重量部
実施例 2	同上	トリメリト酸無水物 10重量部	無し	同上
実施例 3	コポリ(グリシジルメタクリレート(40)-ジシクロペンチルメタクリレート(60)) 25重量部	トリメリト酸 4重量部	2-エチル-4-メチル イミダゾール 0.2重量部	同上
実施例 4	同上	トリメリト酸無水物 8重量部	2-ヘプタジニルイミダ ゾール0.2重量部	同上
実施例 5	同上	トリメリト酸無水物 10重量部	無し	同上
実施例 6	コポリ(グリシジルメタクリレート(50)-ジシクロペンチルメタクリレート(30)-スチレン(20)) 25重量部	トリメリト酸 3重量部	1-ベンジル-2-メチル イミダゾール 0.05重量部	同上
実施例 7	同上	トリメリト酸 10重量部	ベンズイミダゾール 0.1重量部	同上
実施例 8	コポリ(グリシジルメタクリレート(60)-イソボルニルメタクリレート(40)) 25重量部	トリメリト酸無水物 5重量部	1-ベンジル-2-メチル イミダゾール 0.1重量部	同上
比較例 1	ポリ(グリシジルメタクリレート) 25重量部	トリメリト酸無水物 5重量部	同上	同上
比較例 2	コポリ(グリシジルメタクリレート(60)-メチルメタクリレート(40)) 25重量部	トリメリト酸無水物 5重量部	2-エチル-4-メチル イミダゾール 0.1重量部	同上

*) () 内の数値は、該構成単位の含有量を重量%で示した値である。

第 2 表

	熱処理前			熱処理後			熱処理による 膜厚減少 (%)
	セロテーパー乾燥	高温高湿	鉛筆 硬度	セロテーパー乾燥	高温高湿	鉛筆 硬度	
実施例 1	○	○	4H	○	○	4H	±0
実施例 2	○	△	4H	○	○	4H	±0
実施例 3	○	○	3H	○	○	3H	±0
実施例 4	○	○	4H	○	○	4H	±0
実施例 5	○	△	4-5H	○	○	4-5H	±0
実施例 6	○	○	3H	○	○	3H	±0
実施例 7	○	○	4H	○	○	4H	±0
実施例 8	○	○	4H	○	○	4H	±0
比較例 1	○	○	4H	○	×	7H	-13
比較例 2	○	○	2-3H	×	×	3H	±0

(発明の効果)

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、液晶表示素子の製造工程に要する耐性、特に耐熱性および表面硬度に優れ、さらに長期信頼性に影響を及ぼす高温高湿下における密着性および厚膜の減少に優れた塗膜を形成することが可能であり、液晶表示素子用保護膜材料として極めて有用である。

代理人 弁理士 岩見谷 周志